



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 234 941 A1

4(51) G 01 N 31/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 273 633 6 (22) 28.02.85 (44) 16.04.86

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Schödel, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Keck, Michael, Dipl.-Chem.; Neumann, Ulrich, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren und Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung

(57) Verfahren und Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen mit dem Ziel, den Kostenaufwand für die katalytische Prüfung von Katalysatoren zu verringern. Die Aufgabe, Verfahren und Anordnung zu entwickeln, die mit geringem Aufwand zuverlässige Kenngrößen liefern, wird gelöst, indem man sieben bis zehn parallelgeschaltete und in einem Strahlungssofen beheizte Reaktionsrohre mit 0,05 bis 3 g Katalysatorprobe beschickt, die Gasströmungsgeschwindigkeiten von 2 bis 30 l/h in den Reaktionsrohren mit parallelgeschalteten Drosseln einstellt, das umzusetzende Substrat in die zentrale, zu den Strömungsreglern führende, gereinigte Gasströmung zudosiert, die Probenahme mittels der an den Reaktionsrohrausgängen gekoppelten Probegeber eines Probegebersystems gleichzeitig vornimmt, die Proben nacheinander dem Gaschromatographen zudosiert und die Temperatursteuerung des Strahlungssofens über in den Katalysatorschüttungen von mindestens drei Reaktionsrohren angeordneten Thermoelemente vornimmt. Die Spannungen der Thermoelemente werden mit einem rotierenden Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zugeleitet. Die Anordnung besteht aus sieben bis zehn parallelgeschalteten Reaktionsrohren. Vor den Reaktionsrohreingängen ist jeweils eine Drossel angeordnet. In die zu den parallelgeschalteten Drosseln führende zentrale Gasversorgungsleitung ist eine Substratdosierstelle mit nachfolgendem Mischgefäß eingebunden. Jeder Reaktionsrohrausgang ist mit einem Probegeber eines Probegebersystems für den Gaschromatographen, bestehend aus sieben bis zehn parallelgeschalteten Probegebern, gekoppelt. Die Reaktionsrohre sind in einem Strahlungssofen angeordnet. Mindestens drei der sieben bis zehn Reaktionsrohre enthalten ein Thermoelement. Die Thermoelemente sind über einen rotierenden Abgreifer mit dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zeitweise verbunden.

1. Verfahren zur Katalysatoraktivitätsbestimmung in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen mit Integralströmungsreaktoren im Temperaturbereich von 293 bis 993 K nach vorhergehender Katalysatoraktivierung, dadurch gekennzeichnet; daß sieben bis zehn parallelgeschaltete Reaktionsrohre, die in einem Strahlungssofen beheizt werden, mit 0,05 bis 3 g der verschiedenen Katalysatorproben beschickt werden, die Gasströmungsgeschwindigkeiten von 2 bis 30 l/h in den Reaktionsrohren mit parallelgeschalteten Drosseln eingestellt werden, das umzusetzende Substrat in die zentrale, zu den Strömungsreglern führende, gereinigte Gasströmung zudosiert wird, die Probenahme mittels der an den Reaktionsrohrausgängen gekoppelten Probegeber eines Probegebersystems gleichzeitig vorgenommen wird, die Proben nacheinander dem Gaschromatographen zudosiert werden und die Temperatursteuerung des Strahlungssofens über in den Katalysatorschüttungen von mindestens drei Reaktionsrohren angeordneten Thermoelementen erfolgt, indem die Spannungen der Thermoelemente der Reaktionsrohre nacheinander mittels rotierender Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zugeleitet werden, wobei die Übertragungszeit für jedes Thermoelement 1,5 bis 4 sec beträgt.
2. Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung, dadurch gekennzeichnet, daß sieben bis zehn Reaktionsrohre parallel geschaltet sind, vor jedem Reaktionsrohreingang eine Drossel angeordnet ist, in die zu den parallel geschalteten Drosseln führende zentrale Gasversorgungsleitung eine Substratdosierstelle mit nachfolgendem Mischgefäß eingebunden ist, jeder Reaktionsrohrausgang mit einem Probegeber eines Probegebersystems für den Gaschromatographen, bestehend aus sieben bis zehn parallelgeschalteten Probegebern, gekoppelt ist, die Reaktionsrohre in einem Strahlungssofen angeordnet sind und daß in mindestens drei der sieben bis zehn Reaktionsrohre ein Thermoelement hineinragt und die Thermoelemente über einen rotierenden Abgreifer mit dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zeitweise verbunden sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anordnung zur Bestimmung der katalytischen Wirksamkeit von Versuchskatalysatoren und technischen Katalysatoren zum Zwecke der Qualitätskontrolle und für die Vorbereitung des Einsatzes der Katalysatoren in Produktionsanlagen mit geringen Wärmetönungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist schon seit langem bekannt, daß die katalytische Wirksamkeit von Katalysatoren mittels Mikroreaktortechnik in Laboratorien und Technika geprüft wird. Dabei sind in zahlreichen Fällen die Mikroreaktoren mit Gaschromatographen gekoppelt, mit denen eine Analyse der Reaktionsprodukte vorgenommen wird. Über den Einsatz einer solchen Mikroreaktortechnik berichtete bereits E. BAYER (Angew. Chemie 69, 732 [1957]). Diese Methode ist durch die US-Patentschrift 2 905 539 bekannt. Bei den katalytischen Untersuchungen wird die Wirksamkeit der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur, des Druckes, der Gaszusammensetzung und anderen Untersuchungsparametern geprüft. Es ist ferner bekannt, daß für viele heterogen-katalysierte Reaktionen im technischen Maßstab Mehrrohrreaktoren eingesetzt werden. Dabei treten die Reaktionskomponenten gasförmig an einem Ende des Mehrrohrreaktors ein und durchströmen die einzelnen Rohre, in denen der Katalysator angeordnet ist. Hierbei wandeln sich die Ausgangsstoffe um und die gasförmigen Reaktionsprodukte treten an den Reaktorausgängen aus und verlassen gesammelt die Reaktoranlage.

Die BRD-OS 2 714 939 nutzt einen technischen Mehrrohrreaktor zur Überprüfung der katalytischen Wirksamkeit von Katalysatoren aus, indem ein Rohr mit Versuchskatalysator gefüllt wird, das aus diesem Rohr austretende gasförmige Reaktionsprodukt aufgefangen und analysiert wird. Für die Lösung von Suchforschungsproblemen sowie für die Qualitätskontrolle von technischen Katalysatoren ist diese Methode nur bedingt einsetzbar, da der Katalysatorprobenaufwand sehr groß ist und eine exakte Temperaturführung nicht möglich ist. Zudem besitzt diese Methode, wie auch die herkömmlichen Prüfeinrichtungen den Nachteil, daß der Aufwand an Zeit, Material und Energie relativ hoch liegt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren und eine Anordnung zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von Katalysatoren in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen zum Zwecke der Qualitätskontrolle und für die Vorbereitung des Katalysatoreinsatzes in Produktionsanlagen mit einem geringen Kostenaufwand.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Anordnung zur Bestimmung der Wirksamkeit von Katalysatoren in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen zu entwickeln, die es gestatten, mit einem möglichst geringen Zeit-, Energie- und Materialaufwand zuverlässige und aussagekräftige Kenngrößen für die katalytische Aktivität von Versuchs- und technischen Katalysatoren zu erhalten.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Katalysatoraktivitätsbestimmung in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen mit Integralströmungsreaktoren im Temperaturbereich von 293 bis 993 K nach vorhergehender Katalysatoraktivierung gelöst, indem erfindungsgemäß sieben bis zehn parallel geschaltete Reaktionsrohre, die in einem Strahlungssofen beheizt werden, mit 0,05 bis 3 g der verschiedenen Katalysatorproben beschickt werden, die Gasströmungsgeschwindigkeiten von 2 bis 30 l/h in den Reaktionsrohren mit parallel geschalteten Drosseln eingestellt werden, das umzusetzende Substrat in die zentrale, zu den Strömungsreglern führende, gereinigte Gasströmung zudosiert wird, die Probenahme mittels der an den Reaktionsrohrausgängen gekoppelten Probegeber eines Probegebersystems gleichzeitig vorgenommen wird, die Proben nacheinander dem Gaschromatographen zudosiert werden und die Temperatursteuerung des Strahlungssofens über in den Katalysatorschüttungen von mindestens drei Reaktionsrohren angeordneten Thermoelementen erfolgt, indem die Spannungen der Reaktionsrohre nacheinander mittels rotierender Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zugeleitet werden, wobei die Übertragungszeit für jedes Thermoelement 1,5 bis 4 sec. beträgt. Diese Aufgabe wird weiterhin durch eine Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung erfindungsgemäß gelöst, indem sieben bis zehn Reaktionsrohre parallel geschaltet sind, vor jedem Reaktionsrohreingang eine Drossel angeordnet ist, in die zu den parallel geschalteten Drosseln führende zentrale Gasversorgungsleitung eine Substratdosierstelle mit nachfolgendem Mischgefäß eingebunden ist, jeder Reaktionsrohrausgang mit einem Probegeber eines Probegebersystems für den Gaschromatographen, bestehend aus sieben bis zehn parallel geschalteten Probegebern, gekoppelt ist, die Reaktionsrohre in einem Strahlungssofen angeordnet sind und daß in mindestens drei der sieben bis zehn Reaktionsrohre ein Thermoelement hineinragt und die Thermoelemente über einen rotierenden Abgreifer mit dem

Sollwertgeber der Temperaturregung des Strahlungssofens zeitweise verbunden sind. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die kurzzeitige nacheinanderfolgende Temperaturregung von mindestens drei der sieben bis zehn Reaktoren zu einer solchen Temperaturkonstanz führt, daß mit der erfindungsgemäßen Anordnung reproduzierbare katalytische Kennzahlen bei der Prüfung der Katalysatoren in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen erhalten werden.

Wesentlich für die Erfindung ist, daß die Strömungsgeschwindigkeit in jedem einzelnen Reaktionsrohr getrennt eingestellt werden kann. Ferner ist für die erfolgreiche Anwendung der erfindungsgemäßen Anordnung wesentlich, daß jeder Reaktorausgang der sieben bis zehn Reaktoren mit jeweils einem Probegeber verbunden ist, wobei die Probegeber untereinander und mit dem Gaschromatographen so gekoppelt sind, daß die Probenahme gleichzeitig und die Dosierung in den Gaschromatographen nacheinander erfolgen kann. Zudem ist von großer Wichtigkeit, daß als Ofen ein Strahlungssofen eingesetzt wird. Das Prinzip der Versuchsanordnung kann sowohl für katalytische Untersuchungen unter Normaldruck als auch für Untersuchungen unter erhöhtem Druck genutzt werden. Die Gasumstellungen sowie die Probendosierungsvorgänge können manuell bzw. automatisch vorgenommen werden. In der bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anordnung erfolgen die Gasumstellungen und Dosierungsvorgänge automatisch. Mit dem Auslösen des Dosierungsvorganges wird eine mikrorechnergestützte Auswerteeinheit zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Betrieb genommen. Die Erfindung soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Die acht einzelnen Reaktoren der Mehrfachreaktoranlage werden mit den chlorierten Pt-Al₂O₃-Versuchskatalysatoren A, B, C, D, E, F, G und H beschickt, wobei die Katalysatoreinwaage 250 mg beträgt. Die Katalysatoren werden unter Wasserstoffströmung in einem Strahlungssofen temperaturprogrammiert auf 300°C hochgeheizt und 1 h bei dieser Temperatur ausgeheizt. Anschließend wird bei dieser Temperatur durch die Katalysatorschicht ein n-Hexan-Wasserstoffgemisch geleitet. Die Katalysatorbelastung beträgt 1,1 g n-Hexan/g Kat h bei einem H₂-n-Hexan-Molverhältnis von 12:1. Die Herstellung dieses Gemisches erfolgt durch Einspritzen von n-Hexan mit einer Mikrodosierungsvorrichtung in die zentrale Wasserstoffleitung. Der Einspritzstelle ist ein Mischgefäß nachgeschaltet. Der Ausgang des Mischgefäßes führt zu einem Gasverteiler, an dem acht durchflußgeregelte Drosseln angeschlossen sind. Der Gasdruck in den Leitungen bis zu den Drosseln beträgt 0,2 MPa. Mit den durchflußgeregelten Drosseln sind über Tauchungen die acht Reaktoren verbunden. Zur Messung und Steuerung der Temperatur in den Reaktoren ragt jeweils in die Katalysatorschicht der Reaktoren 1, 3, 5 und 7 ein Thermoelement. Die Temperaturregung der Reaktoren erfolgt derart, daß die Thermospannungen der Thermoelemente der vier Reaktoren über einen rotierenden Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperaturregung des Strahlungssofens zugeführt werden, wobei die Meßzeit für jedes Thermoelement 2 sec beträgt. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wird mit dem Probegebersystem eine gleichzeitige Probenahme an den acht Reaktorausgängen vorgenommen. Anschließend werden die Proben automatisch nacheinander dem Gaschromatographen zur Analyse der Reaktionsprodukte zugeführt.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 1

Katalytische Kennzahlen der nach dem Ausführungsbeispiel charakterisierten Pt-Al₂O₃-Katalysatoren

Katalysator	n-Hexan-Umsatz in Mol-%	Selektivität der 2,2-Dimethylbutanbildung in Mol-%
A	22,4 ± 0,5	6,0 ± 0,3
B	38,9 ± 0,8	12,5 ± 0,4
C	36,2 ± 0,9	11,8 ± 0,2
D	44,5 ± 1,6	15,7 ± 0,4
E	18,6 ± 0,6	8,4 ± 0,3
F	36,9 ± 1,1	12,8 ± 0,6
G	28,5 ± 0,3	10,4 ± 0,3
H	31,2 ± 0,4	10,9 ± 0,5

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß mit der erfindungsgemäßen Anordnung in kurzer Zeit und mit geringem Kostenaufwand zuverlässige Daten erhalten werden.

